

COMUNICADO
TÉCNICO

259

Fortaleza, CE
Outubro, 2019

Embrapa

Extração de Lignina do Tegumento de Mangas

Felipe Gomes Verçosa
Men de Sá Moreira de Souza Filho
Vanessa de Abreu Pereira
Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo

Extração de Lignina do Tegumento de Mangas¹

¹ Felipe Gomes Verçosa, engenheiro químico, graduado na Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE; Men de Sá Moreira de Souza Filho, engenheiro químico, doutor em Engenharia de Produção, pesquisador da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE; Vanessa de Abreu Pereira, química, mestra em Química pela Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE; Henriette Monteiro Cordeiro de Azeredo, engenheira de alimentos, doutora em Tecnologia de Alimentos, pesquisadora da Embrapa Agroindústria Tropical, Fortaleza, CE

Introdução

O Brasil é o sétimo produtor mundial de mangas (*Mangifera indica* L.), produzindo cerca de 1,2 milhão de toneladas por ano (UNCTAD INFOCOMM, 2016). A cultivar de manga mais plantada no mundo é a Tommy Atkins, que apresenta algumas vantagens sobre outras, como coloração intensa da polpa e boa produtividade no campo (Pinto et al., 2005).

O processamento de manga gera de 40 a 45% de subprodutos (cascas e caroços), sendo que cada caroço é composto pela amêndoa coberta por um tegumento (endocarpo). O tegumento constitui 9% da massa do fruto (PLANT-O-GRAM, 2017) e contém cerca de 55% de celulose, 20% de hemiceluloses e 24% de lignina (Henrique et al., 2013).

Ligninas são polímeros naturais complexos resultantes do acoplamento oxidativo de unidades monoméricas de guaia-cila, siringila e p-hidroxilfenila, derivadas respectivamente dos álcoois coniferílico, sinapílico e cumarílico. Encontradas principalmente na parede celular dos vegetais, onde exercem função estrutural e de reforço, ligninas são o segundo polímero natural mais abundante, após a celulose, sendo ainda a principal fonte renovável de compostos aromáticos (Laurichesse; Avérous, 2014). As ligninas são tradicionalmente vistas como resíduos do processamento de materiais lignocelulósicas, com aplicação geralmente limitada ao uso como combustível em caldeiras. Recentemente, no entanto, as ligninas passaram a ser vistas como compostos de alto valor agregado que podem ser utilizados para obtenção de

vários produtos, incluindo combustíveis, dispersantes, produtos químicos diversos, fármacos e materiais compósitos para várias aplicações, substituindo em muitos casos compostos de fonte fóssil (Ragauskas et al., 2014; Stewart, 2008). A Suzano Papel e Celulose inaugurou em 2011 a primeira planta de extração de lignina da América Latina, refletindo esse recente interesse industrial pelas ligninas.

Existem vários processos de separação de lignina a partir de matérias-primas lignocelulósicas, sendo os mais comuns os processos kraft e sulfito. Os processos organosolv, em que se usam solventes orgânicos como delignificantes, são uma alternativa interessante, já que resultam em ligninas mais puras e inalteradas, graças às condições brandas de processo (Pandey; Kim, 2011). O processo acetosolv (baseado no uso de ácido acético) proporciona boa separação e preservação da estrutura dos componentes lignocelulósicos sem impactos ambientais significativos (Xu et al., 2006).

Em relação à aplicação da lignina, foram relatados diversos estudos, como seu uso em painéis com propriedades antifúngicas (Zhang et al., 2015), como sua utilização como inibidora de corrosão em aço (Hussin et al., 2013) e em compósitos e hidrogéis (Thakur; Singha, 2013).

O objetivo deste trabalho foi extrair a lignina do tegumento de mangas cv. Tommy Atkins e identificar seus componentes monoméricos por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

Preparação de pó de tegumento de manga

Inicialmente, as mangas foram cortadas para remoção da polpa. Os caroços foram então quebrados, e as amêndoas foram separadas dos tegumentos. Após a remoção das amêndoas, os tegumentos foram secos em estufa a 50 °C por 48 horas, cortados e triturados em moinho de facas *Fortinox Willye STAR FT 80* para obtenção da fibra de tegumento de manga.

O pó foi caracterizado quimicamente para determinação de cinzas, extrativos, lignina Klason (insolúvel), lignina solúvel, alfa-celulose, holocelulose e hemiceluloses, em triplicata, segundo descrição detalhada por Moraes, Rosa e Marconcini (2010). Os resultados da caracterização estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1. Caracterização química das fibras in natura de tegumento de manga (em massa seca).

Parâmetros	Teores
Cinzas	0,91 ± 0,01%
Extrativos	11,64 ± 0,12%
Lignina Klason (insolúvel)	15,97 ± 0,24%
Lignina solúvel	1,03 ± 0,03%
Hemicelulose	24,38 ± 0,47%
Alfacelulose	50,48 ± 0,47%

Extração de lignina pelo método acetosolv

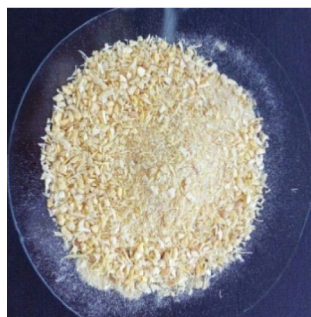
A Figura 1 representa o método de extração de lignina pelo método acetosolv. Trinta gramas de fibra de tegumento (A) foram colocados em um balão de fundo chato (B), ao qual se adicionaram 300 mL da solução de acetosolv (93% m/v de ácido acético e 0,3% m/v de ácido clorídrico), numa relação biomassa/solvente de 1:10 (m:v), conforme proposto por Bennar et al. (1992). O balão foi mantido em sistema de refluxo por 90 min sob pressão atmosférica e temperatura de 115 °C. A polpa resultante foi filtrada em papel de filtro (poros de 28 µm), retendo-se as fibras celulósicas e filtrando-se o licor negro ácido contendo a lignina (C).

O licor negro foi concentrado em evaporador rotativo a 60 °C e 100 mbar (D), adicionado a água destilada a 80 °C, na proporção de 1:10 (lignina: água), e deixado em repouso por 24 h a 25 °C para precipitação da lignina (E). A lignina precipitada foi então filtrada a vácuo em funil de Büchner com papel de filtro (8 µm) e lavada com água destilada até pH da água de lavagem (7,0) (F). O material obtido foi seco em estufa a 50 °C por 24 h, resultando no pó de lignina de tegumento de manga (G).

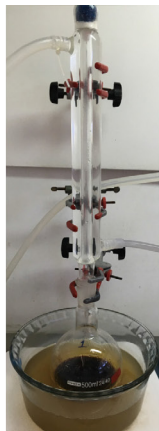
O rendimento de lignina a partir do tegumento de manga foi calculado como:

$$\eta_{lig} = \frac{m_{pó} \times TL_{pó}}{m_{fibra}} \quad (1)$$

enquanto o rendimento do processo de extração acetosolv (que mede a eficiência do processo em extrair a lignina existente) foi calculado como:



(A) Fibra de tegumento de manga



(B) Refluxo com acetosolv



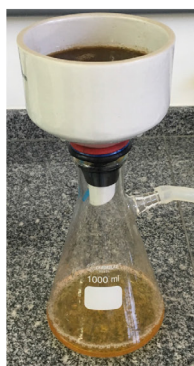
(C) Filtração da polpa acetosolv



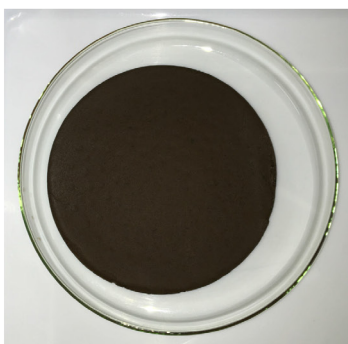
(D) Concentração do licor negro



(E) Precipitação da lignina



(F) Filtração para separação da lignina



(G) Lignina de tegumento de manga

Figura 1. Extração acetosolv de lignina a partir de fibra de tegumento de manga.

$$\eta_{\text{acetosolv}} = \frac{m_{\text{pó}} \times TL_{\text{pó}}}{m_{\text{fibra}} \times TL_{\text{fibra}}} \times 100 \quad (2)$$

sendo $m_{\text{pó}}$ e $TL_{\text{pó}}$ a massa seca e o teor de lignina Klason do pó de lignina obtido, e m_{fibra} e TL_{fibra} a massa seca e o teor de lignina Klason da fibra de tegumento inicial.

O pó de lignina foi quantificado quanto ao teor de lignina Klason, que resultou em 88%. Com isso, o rendimento de lignina (η_{lig}) foi de 15,6%, indicando que, para cada 100 g de fibra seca de tegumento de manga, foram extraídos 15,6 g de lignina. O rendimento de extração ($\eta_{\text{acetosolv}}$), por sua vez, foi de 98%, ou seja, 98% da lignina presente no tegumento (segundo quantificação apresentada na Tabela 1) foi extraída, indicando alta eficiência do processo acetosolv.

Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A determinação das unidades constituintes da lignina foi realizada por ressonância magnética nuclear no Laboratório Multiusuário de Química de Produtos Naturais da Embrapa Agroindústria Tropical. Os espectros de RMN foram obtidos em um equipamento Agilent DD2 de 600 MHz (para núcleo de ^1H) e equipado com uma sonda *One Probe* de 5 mm de diâmetro interno

(H-F/15N-31P) de detecção inversa e gradiente de campo no eixo “z”. A amostra foi preparada dissolvendo-se 50 mg de lignina em uma solução de DMSO- d_6 , com auxílio de um banho ultrassônico durante 24 h.

Na figura 2, está apresentado o espectro HSQC obtido da amostra de lignina acetosolv obtida da fibra do tegumento da manga Tommy Atkins (*Mangifera indica*).

Segundo Fernández-Costas et al. (2014), foram obtidos sinais para Siringil oxidado 106,3/7,3; Guaiacila 15,8/6,69, 119,1/6,79, 111,1/6,97; p-hidroxifenila 116,1/6,95 128,0/7,21; e Siringila 104,3/6,7. Observando-se a RMN da amostra de lignina, os sinais obtidos experimentalmente estão próximos dos valores citados, determinando as presenças de metoxilas ligadas aos anéis aromáticos com as unidades monoméricas de guaiacila, siringil e outros carboidratos residuais (Yuan et al., 2010). Segundo Azadi et al. (2013), a presença de grupamentos funcionais na estrutura da lignina, como metoxila, hidroxila (fenólica e alifática) e carbonila, possibilita uma alteração na reatividade desse biopolímero em várias reações químicas. Dessa forma, vem crescendo o interesse na extração e aplicação desse importante biopolímero.

Com base nos resultados, conclui-se que é possível extrair cerca de 15% de lignina a partir de tegumento de mangas

Tommy Atkins. O processo de extração acetosolv é altamente eficiente em extrair a lignina presente no tegumento de mangas, resultando em lignina de

pureza elevada, indicando potencial uso em produtos de alto valor agregado aplicações em vários setores industriais.

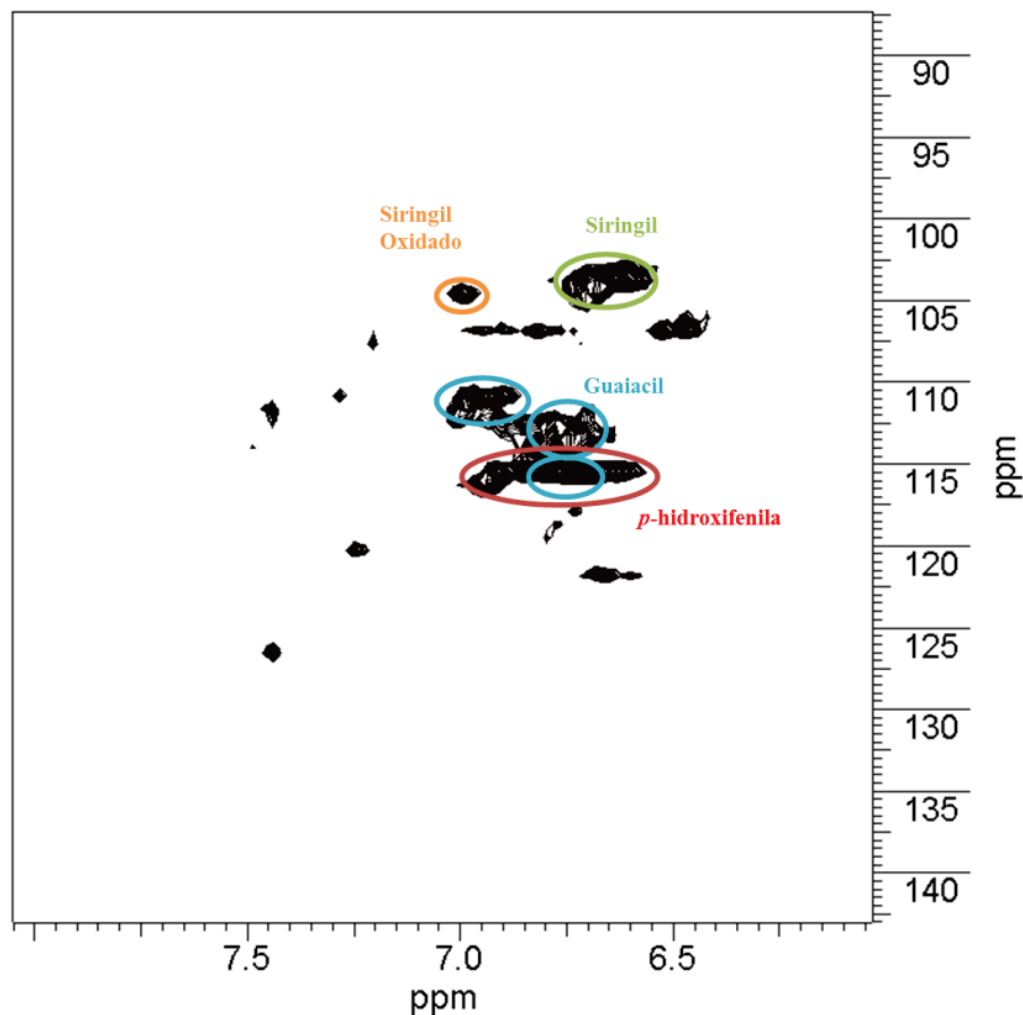


Figura 2. Espectro de RMN 2D HSQC da amostra de lignina acetosolv.

Agradecimentos

Os autores agradecem à Embrapa (projeto 02.14.04.002.00.00) e à Funcap/CNPq (Pronex, PR2-0101-00023.01.00/15) pelo apoio financeiro, e ao CNPq pela bolsa de produtividade em pesquisa (302381/2016-3).

Referências

- AZADI, P.; INDERWILDI, O. R.; FARNOOD, R.; KING, D. A. Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 21, 506-523, 2013.
- BENNAR, P.; GONÇALVES, A. R.; MANDELLI, D.; SCHUCHARDT, U. Eucalyptus organosolv lignins: study of hydroxymethylation and use in resols. **Bioresource Technology**, v. 68, p. 11-16, 1999.
- FERNÁNDEZ-COSTAS, C.; GOUVEIA, S.; SANROMÁN, M. A.; MOLDES, D. Structural characterization of Kraft lignins from different spent cooking liquors by 1D and 2D Nuclear Magnetic Resonance spectroscopy. **Biomass and Bioenergy**, 63, 156-166, 2014.
- HENRIQUE, M. A.; SILVÉRIO, H. A.; FLAUZINO NETO, W. P.; PASQUINI, D. Valorization of agro-industrial waste, mango seed, by the extraction and characterization of its cellulose nanocrystals. **Journal of Environmental Management**, v. 121, p. 202-209, 2013.
- HUSSIN, M. H. et al. Physicochemical characterization of alkaline and ethanol organosolv lignins from oil palm (*Elaeis guineensis*) fronds as phenol substitutes for green material applications. **Industrial Crops and Products**, 49, 23-32, 2013.
- LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, p. 1266-1290, 2014.
- MORAIS, J. P.; ROSA, M. F.; MARCONCINI, J. M. **Procedimentos para análise lignocelulósica**. Documentos 236. Campina Grande: Embrapa Algodão, 2010. 54 p.
- PANDEY, M. P.; KIM, C. S. Lignin depolymerization and conversion: A review of thermochemical methods. **Chemical Engineering & Technology**, v. 34, p. 29-41, 2011.
- PINTO, A. C. Q.; BRAGA, M. F.; JUNQUEIRA, N. T. V.; RAMOS, V. H. V.; FALEIRO, F. G.; ANDRADE, S. R. M.; CORDEIRO, M. C. R.; DIAS, J. N.; LAGE, D. A. C. **Programa de melhoramento genético da manga e a nova cultivar BRS Ômega para o cerrado brasileiro**. Comunicado Técnico 117, 2005. Embrapa Cerrados, Planaltina.
- PLANT-O-GRAM. **Mango tree Tommy Atkins variety grafted**. Disponível em: https://plantogram.com/product/mango_tommy_atkins/. Acesso em 20 de julho de 2017.
- RAGAUSKAS, A. J.; BECKHAM, G. T.; BIDDY, M. J.; CHANDRA, R.; CHEN, F.; DAVIS, M. F.; DAVISON, B. H.; DIXON, R. A.; GILNA, P.; KELLER, M.; LANGAN, P.; NASKAR, A. K.; SADDLER, J. N.; TSCHAPLINSKI, T. J.; TUSKAN, G. A.; WYMAN, C. E. Lignin valorization: improving

lignin processing in the biorefinery. **Science**, v. 344, p. 709-720, 2014.

STEWART, D. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics. **Industrial Crops and Products**, v. 27, p. 202-207, 2008.

THAKUR, V. K.; SINGHA, A. S.; THAKUR, M. K. Synthesis of natural cellulose-based graft copolymers using methyl methacrylate as an efficient monomer. **Advances in Polymer Technology**, 32, E741-E748, 2013.

UNCTAD – United Nations Conference on Trade and Development. (2016). **Mango** – An INFOCOMM Commodity profile. Disponível

em http://unctad.org/en/PublicationsLibrary/INFOCOMM_cp07_Mango_en.pdf. Acesso em: 20 julho 2017.

YUAN, Y.; LI, Z. Recent progress in the study of cyclodextrin-based environment sensitive hydrogel. **Yaoxue Xuebao**, 45, 960-965, 2010.

XU, F.; SUN, J. X.; SUN, R. C.; FOWLER, P.; BAIRD, M. S. Comparative study of organosolv lignins from wheat straw. **Industrial Crops and Products**, v. 23, p. 180-193, 2006.

ZHANG, Y.; YANG, D.; WANG, D.; FENG, M.; HE, G. Fungus-Modified Lignin and Its Use in Wood Adhesive for Manufacturing Wood Composites. **Forest Products Journal**, 65, 43-47, 2015.

Exemplares desta edição podem ser adquiridos na:

Embrapa Agroindústria Tropical
Rua Dra. Sara Mesquita, 2270, Pici
60511-110, Fortaleza, CE
Fone: (85) 3391-7100
Fax: (85) 3391-7109 / 3391-7195
www.embrapa.br
www.embrapa.br/fale-conosco/sac

1ª edição
(2019): on-line



MINISTÉRIO DA
AGRICULTURA, PECUÁRIA
E ABASTECIMENTO



Comitê Local de Publicações
da Embrapa Agroindústria Tropical

Presidente

Gustavo Adolfo Saavedra Pinto

Secretária-executiva

Celli Rodrigues Muniz

Secretária-administrativa

Eveline de Castro Menezes

Membros

Marlos Alves Bezerra, Ana Cristina Portugal

Pinto de Carvalho, Deborah dos Santos

Garruti, Dheyne Silva Melo,

Ana Iraídy Santa Brígida,

Eliana Sousa Ximendes

Supervisão editorial

Ana Elisa Galvão Sidrim

Revisão de texto

José Cesamildo Cruz Magalhães

Normalização bibliográfica

Rita de Cassia Costa Cid

Projeto gráfico da coleção

Carlos Eduardo Felice Barbeiro

Editoração eletrônica

José Cesamildo Cruz Magalhães

Fotos da capa

Felipe Gomes Verçosa